

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PATENTAMT

® Offenlegungsschrift

_® DE 197 56 360 A 1

197 56 360.0 (21) Aktenzeichen: ② Anmeldetag: 18. 12. 97 (3) Offenlegungstag: 10. 9.98

(5) Int. Cl.6: H 01 L 33/00 H 01 S 3/18

66 Innere Priorität:

197 08 407. 9

03.03.97

(7) Anmelder:

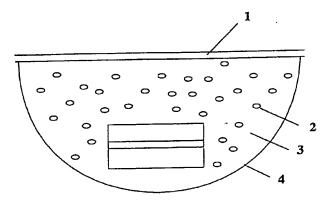
Philips Patentverwaltung GmbH, 22335 Hamburg,

② Erfinder:

Jüstel, Thomas, Dr., 52078 Aachen, DE; Nikol, Hans, Dr., 52070 Aachen, DE; Ronda, Cees, Dr., 52072 Aachen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Weisse Lumineszenzdiode
- Eine lichtemittierende Vorrichtung mit einer UV-Diode mit einer Primäremission von 300 nm ≤ λ ≤ 370 nm und mit einer Phosphorschicht mit einer Kombination von einem blau-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 430 nm ≤ λ ≤ 490 nm, einem grün-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 520 nm ≤ λ ≤ 570 nm und einem rot-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 590 nm ≤ λ ≤ 630 nm emittiert weißes Licht von hoher Qualität. Der Farbwiedergabeindex CRI liegt bei 90 bei einer Farbtemperatur von 4000 K. Die Farbwiedergabe hängt dabei nur von der Zusammensetzung der drei Phosphore ab, nicht von der Relation von konvertiertem zu nichtkonvertiertem Licht und ist deshalb einfach zu kontrollieren und zu regulieren.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine lichtemittierende Vorrichtung zur Erzeugung von weißem Licht aus einer Lumineszenzdiode und einer Phosphorschicht.

Lumineszenzdioden werden als Signalleuchten, Indikatoranzeigen, Kontroll- und Warnlampen, als Lichtsender in Lichtschranken, für Optokoppler, IR-Fernsteuerungs- und Lichtwellenleiterübertragungssysteme angewendet. Sie bieten eine ganze Reihe von Vorteilen gegenüber anderen lichtemittierenden Bauelementen, z.B. Glühlampen. Sie haben eine hohe Lebensdauer, große Stoß- und Vibrationsfestigkeit, gute Modulierbarkeit bis ins MHZ-Gebiet, hohe Packungsdichten, breite Schaltkreiskompatibilität und keine Einschaltstromspitzen. Sie benötigen eine niedrige Betriebsspannung und haben eine geringe Leistungsaufnahme.

Es war jedoch lange Zeit ein Nachteil der Lumineszenzdioden für sichtbares Licht, daß nicht alle Farben des sichtbaren Lichtes mit der gleichen Leuchtintensität verfügbar waren. Der Wirkungsgrad der Lumineszenzdioden verschlechtert sich mit abnehmender Wellenlänge, d. h. von rot über grün nach blau. Während die Helligkeit von roten und grünen Lumineszenzdioden sehr gut war und durch moderne Herstellungsverfahren noch erheblich gesteigert wurde, hatten blaue Lumineszenzdioden eine verhältnismäßig geringe Lichtintensität. Deshalb war es nicht möglich, mit einfachen Mitteln eine farbneutrale, weiße Beleuchtung durch eine Kombination von Lumineszenzdioden zu erreichen.

Theoretisch läßt sich jede Farbe des sichtbaren Lichtes aus kurzwelligem Licht, d. h. blauem, violettem und ultraviolettem Licht erzeugen. Man kombiniert dazu die Lumineszenzdiode, die kurzwelliges Licht abstrahlt, mit einem geeigneten Phosphor, der das kurzwellige Licht in die gewünschte Farbe konvertiert, indem er das kurzwellige Licht absorbiert und Licht der anderen Farbe im längerwelligen Bereich wieder abstrahlt.

Weißes Licht läßt sich z.B. mit einer blauemittierenden Lumineszenzdiode erzeugen, wenn sie mit einem Phosphor kombiniert wird, der blaues Licht absorbiert, es konvertiert und es als Licht im gelborangenen Bereich des Spektrums abgibt. Das gelborange Licht mischt sich mit dem verbliebenen Anteil des blauen Lichtes aus der Lumineszenzdiode und man erhält aus Blau zusammen mit der Komplementärfarbe Gelb weißes Licht.

Beispielsweise ist aus JP 08007614 A (Patent Abstracts of Japan) eine flächige Lichtquelle bekannt, für die eine lichternittierende Diode benutzt wird, die blaues Licht emittiert, und die mit einer fluoreszierenden Schicht aus einem orange fluoreszierenden Pigment kombiniert wird, so daß das blaue Licht der Diode als weißes Licht beobachtet werden kann. Ein Nachteil dieser Lichtquelle ist es, daß der Farbton des weißen Lichtes durch die kleine Menge des fluoreszierenden Pigmentes in der fluoreszierenden Schicht stark beeinflußt wird und deshalb schwer zu kontrollieren ist. Nur mit einer hohen Farbtemperatur zwischen 8000 und 8600 K erhält man eine gute Farbwiedergabe. Erniedrigt man die Farbtemperatur, so fällt auch der Farbwiedergabeindex CRI erheblich.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine lichtemittierende Vorrichtung zur Erzeugung von weißem Licht zu schaffen, deren Farbtonwiedergabe leicht zu regulieren ist und dessen Farbwiedergabeindex hoch ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch eine lichtemittierende Vorrichtung mit einer UV-Diode mit einer Primäremission von 300 nm $\leq \lambda \leq$ 370 nm und mit einer Phosphorschicht mit einer Kombination von einem blau-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 430 nm $\leq \lambda \leq$ 470 nm, einem grün-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 525 nm $\leq \lambda \leq$ 570 nm und einem rot-emittierenden, europiumhaltigen Phosphor mit einer Emissionsbande mit 600 nm $\leq \lambda \leq$ 630 nm.

Die lichtemittierende Vorrichtung zeigt eine hohe Farbwiedergabe und gleichzeitig hohe Effizienz, weil die Phosphore die UV-Bande mit hoher Effizienz absorbieren, die Quantenausbeute hoch - über 90% - ist und die Halbwertsbreite der Emissionslinie gering ist. Die Lichtausbeute ist hoch, weil kein Licht im Bereich oberhalb 440 nm und unterhalb 650 nm emittiert wird, wo die Augenempfindlichkeit gering ist.

Das von der lichtemittierenden Vorrichtung emittierte weiße Licht ist von hoher Qualität. Der Farbwiedergabeindex CRI liegt bei 90 bei einer Farbtemperatur von 4000 K. Die Farbwiedergabe hängt dabei nur von der Zusammensetzung der drei Phosphore ab, nicht von der Relation von konvertiertem zu nichtkonvertiertem Licht und ist deshalb einfach zu kontrollieren und zu regulieren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß der rot-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem Wellenlängenmaximum mit 605 nm $\leq \lambda \leq$ 620 nm ist.

Es ist ebenso bevorzugt, daß der grün-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem Wellenlängenmaximum mit 520 nm $\leq \lambda \leq$ 570 nm ist.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die UV-Diode ein GaN-Diode ist.

60

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, daß die Phosphorschicht einen blau-emittierenden Phosphor in einer Menge x1 von $0 < x1 \le 30$ Gew.-%, einen grün-emittierenden Phosphor in einer Menge x2 von $20 \le 10^{-10}$ $x2 \le 50$ Gew.-% und einen rot-emittierenden Phosphor in einer Menge x3 von $30 \le x3 \le 70$ Gew.-% enthält.

Es kann auch bevorzugt sein, daß die Phosphorschicht als blau-emittierenden Phosphor $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu, als grünemittierenden Phosphor ZnS: Cu, und als rot-emittierenden Phosphor Y2O2S enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, daß die Phosphorschicht als rotemittierenden Phosphor einen Phosphor der Zusammensetzung [Eu(diketonat) $_{a}X_{b1}X_{b2}$], wobei X = Pyridin oder ein einzähniges Pyridin oder ein einzahniges Pyridin oder ein einzähniges Pyridin oder ein einzähniges Pyridin oder ein einzahniges Pyridin oder einzah dinderivat und X' = 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und $2a + b_1 + 2b_2 = 8$ ist, enthält.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Figur und drei Ausführungsbeispielen weiter beschrieben.

Fig. 1: Lichtemittierende Vorrichtung

Eine lichtemittierende Vorrichtung gemäß der Erfindung umfaßt eine UV-Diode als Anregungsquelle für die UV-Strahlung und eine Phosphorschicht, mit einer Mischung aus drei Phosphoren, die das UV-Licht der UV-Diode in sichtbares, weißes Licht umwandeln. In dem in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiel ist die Vorrichtung so aufgebaut, daß die UV-Diode in einen halbkugeligen Napf aus einem Polymeren eingegossen ist, der auf einem transparenten Substrat (Frontplatte) 1 angeordnet ist. Die drei Phosphorpulver 2 sind feinverteilt in das Polymere 3 eingebettet. Der

Polymerennapf bildet zusammen mit den Phosphorpulvern die Phosphorschicht. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann weiterhin Spiegel 4 für UV- und sichtbares Licht zur Verbesserung der Lichtauskoppelung umfassen. Beispielsweise kann der Napf selbst als Reflektor ausgebildet sein.

Im einfachsten Fall besteht die lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer auf dieser aufgebrachten transparenten Beschichtung, die die Phosphore enthält. Die transparente Beschichtung kann beispielsweise die Phosphore in einer festen Lösung in einer transparenten Matrix aus Polyacrylat, Polystyrol, Epoxyharz oder einem anderen Polymeren enthalten.

5

30

35

40

45

50

55

60

65

Als Massenprodukte werden LEDs üblicherweise in Epoxyharz-Gehäuse vergossen, wobei eine angegossene domförmige Linse aus Epoxidharz zur Verbesserung der Auskoppelung des Lichtes aus der Diode dient. Die Phosphore können bei dieser Ausführungsform als Kontaktschicht zwischen der eigentlichen Diode und dem Epoxyharzdom aufgebracht werden. Sie können auch als Beschichtung außen auf dem Epoxyharzdom aufgebracht sein.

Große, zweidimensionale, lichtemittierende Vorrichtungen können leicht hergestellt werden, indem ein Dioden-Array mit der Phosphorschicht nach der Erfindung kombiniert wird. Beispielsweise kann das Diodenarray durch eine Glasplatte abgedeckt sein, die mit den Phosphoren bedruckt ist.

Die UV-Diode ist insbesondere eine UV-Diode aus InGaN oder GaN und hat ihr Emissionsmaximum zwischen 370 und 410 nm mit einer Halbwertsbreite FWHM < 50 nm.

Zur Aufrechterhaltung der Lichtemission sind Mittel zur Zuführung von elektrischer Energie zu der UV-Diode vorgesehen. Diese Mittel umfassen mindestens zwei Elektroden.

Die drei Phosphore werden so ausgewählt, daß sie durch das UV-Licht der UV-Diode angeregt werden und daß der rote Phosphor eine enge Emissionslinie bei 590 nm $\leq \lambda \leq$ 630 nm, der grüne Phosphor eine enge Emissionslinie bei 520 nm $\leq \lambda \leq$ 570 nm und der blaue Phosphor eine enge Emissionslinie bei 430 nm $\leq \lambda \leq$ 490 nm hat. Für den blauen Phosphor kann statt eines Linienemitters mit einer engen Emissionslinie auch ein Breitbandemitter verwendet werden. Die Emissionslinien der drei Phosphore können sehr genau aufeinander abgestimmt werden, auch wenn die Emissionen nicht ganz unabhängig voneinander sind, da Emissionsflanken teilweise überlappen. Dadurch können die Farbkoordinaten des weißen Lichtes genau eingestellt werden. Die Phosphore sind bevorzugt Lanthanid-aktivierte Phosphore z. B. Eu³-- oder Tb³--aktivierte Phosphore.

Als rote Phosphore werden Phosphore der Zusammensetzung [Eu(diketonat)_aX_{b1}X'_{b2}], wobei X = Pyridin oder ein einzähniges Pyridinderivat und X' = 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und 2a +b₁ +2b₂ = 8 ist, bevorzugt. Diese komplexen Koordinationsverbindungen des Europium(III) enthalten Eu³⁺ als Metallzentrum, Diketonate als anionische Chelatliganden und 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat als neutrale Chelatliganden. Als Diketonate werden Pentan2,4-dithionat (acac), 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandithionat (thd), 1-(2-Thenoyl)-4,4,4-trifluor-1,3-butandithionat (tfa), 7,7-Dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6-octandithionat (fod), 4,4,4-Trifluor-1-(2-naphtyl)-1,3-butandithionat (tfnb), 1,3-Diphenyl-1,3-popandithionat (dbm), als neutrale Liganden X Pyridin, oder die zweizähnigen Liganden 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen), 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin (dpphen), 5-Methyl-1,10-phenathrolin (mphen), 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (tmphen), 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin (tmphen), 5-Nitro-1,10-Phenanthrolin (NOphen), 5-Chlor-1,10-Phenanthrolin (Clphen) oder Dipyridinphenazin (dppz) verwendet.

In Tab. 1 sind die blauemittierenden, grünemittierenden und rotemittierenden Phosphoren für die erfindungsgemäße lichtemittierende Vorrichtung mit ihrem Wellenlängenmaximum und ihrer Absorption bei 370 nm angegeben.

3

Tabelle 1

Blauemittierende Phosphore

5	Komposition λ [max]		Absorption at 370 nm [%]	QE at 370 nm	
	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu	450	70	90	
	Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Eu	450	70	90	
10	ZnS:Ag	450	75	75	

Grünemittierende Phosphore

15

20

25

65

Komposition	λ [max]	Absorption at 370 nm [%]	QE at 370 nm
ZnS:Cu	550	40	85
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu, Mn	515	70	90

Rotemittierende Phosphore

Komposition	λ [max]	Absorption at 370 nm [%]	QE at 370 nm
Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	628	30	90
YVO ₄ :Eu ³⁺	620	25	85
Y(V,P,B)O ₄ :Eu ³⁺	615	25	85
YNbO ₄ :Eu ³⁺	615	20	90
YTaO ₄ :Eu ³⁺	615	20	90
[Eu(acac) ₃ (phen)]	611	97	70 ·

Durch die erfindungsgemäße Mischung wird ein guter Farbwiedergabeindex und gleichzeitig eine gute Energieausbeute erhalten. Die lichtemittierende Vorrichtung hat einen Farbwiedergabeindex CRI < 90 bei einer Farbtemperatur ≥ 4000 K und eignet sich damit für Innenraumbeleuchtung.

Zur Herstellung der Phosphorschicht können die drei Phosphore als Beschichtung mit einem Bindemittel auf der Dioden-Obersläche aufgebracht. Als Bindemittel eignen sich beispielsweise filmbildende Acrylpolymerisate wie Methylacrylat und Polystyrol. Alternativ können sie in Mikrogrammengen dem Epoxyharz des Epoxyharzdoms beigemischt werden und gleichmäßig im gesamten Epoxyharzdom verteilt werden. Statt Epoxyharz kann auch ein anderes transparentes Duroplast verwendet werden. Dadurch erhält man eine stärker diffuse Emission des weißen Lichtes. Wegen der großen Helligkeit der lichtemittierenden Vorrichtung kann es aus Sicherheitsgründen erwünscht sein, daß die Lichtemission diffuser ist

Im Betrieb wird durch die UV-Diode UV-Licht mit einer Wellenlänge $\lambda \leq 370$ nm erzeugt, das auf die Mischung der Phosphore in dem Phosphorschicht fällt. Diese absorbieren die Strahlung und emittieren eine längerwellige Strahlung, d. h. die Phosphore transformieren die unsichtbare UV-Strahlung in sichtbares Licht, welches durch die Phosphore in sichtbares Licht umgewandelt wird. Durch die Mischung der drei Phosphore mit unterschiedlichen Emissionslinien wird das Licht der gewünschten Zusammensetzung erhalten.

Da es sich bei dem Leuchten der erfindungsgemäßen lichtemittierenden Vorrichtung nicht um das von einem glühenden Körper ausgesandte Licht handelt, sondern um das Anregungsleuchten der Phosphore in der Phosphorschicht, ist die Lichtausbeute außerordentlich hoch. Die erfindungsgemäße lichtemittierende Vorrichtung liefert ein angenehmes, farbgetreues Licht. Die im sichtbaren liegenden Emissionslinien der Phosphore liegen so dicht beieinander, daß sich ein quasi-kontinuierliches Spektrum ergibt, woraus eine gute Farbwiedergabe folgt.

Ausführungsbeispiel 1

Es wurde eine lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer Phosphorschicht mit einer Mischung der drei Phosphore hergestellt. Verwendet wurde eine undotierte GaN-Diode mit transparentem Saphir als Diodensubstrat.

Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Phosphoren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemäß Tab. 2 in einer 1% igen Polyvinylalkohollösung beschichtet und bei 200°C eingebrannt.

Tabelle 2

5

10

15

20

30

35

40

50

T _c [K]	x ₁ [BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu]	x ₂ [ZnS:Cu]	X ₃ [YVO ₄]	Ra8	Phosphor Diode
					eff. [lm/W]
2700	.04	.36	.60	85	9.7
3000	.08	.37	.56	85	9.8
4000	.16	.41	.43	91	9.9
5000	.22	.41	.36	92	9.6
6300	.28	.43	.30	96	9.8

Ausführungsbeispiel 2

Es wurde eine lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer Phosphorschicht mit einer Mischung der drei Phosphore hergestellt. Verwendet wurde eine undotierte GaN-Diode mit transparentem Saphir als Diodensubstrat. Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Phosphoren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemäß Tab. 25 2 in einer 1% igen Polyvinylalkohollösung beschichtet und bei 200°C eingebrannt.

Tabelle 3

T _c [K]	x ₁ [BAM]	x ₂ [ZnS:Cu]	x ₃ [Eu(acac) ₃ (phen)]	Ra8	Phosphor Diode
					eff. [lm/W]
2700	.06	.36	.54	82	12.0
3000	.1	.37	.49	83	11.9
4000	.18	.41	.37	89	11.8
5000	.25	.41	.31	91	11.4
6300	.30	.43	.25	95	11.3

Ausführungsbeispiel 3

Es wurde eine lichtemittierende Vorrichtung aus einer UV-Diode und einer Phosphorschicht mit einer Mischung der drei Phosphore hergestellt. Verwendet wurde eine undotierte GaN-Diode mit transparentem Saphir als Diodensubstrat. Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Phosphoren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemäß Tab. 2 in einer 1%igen Polyvinylalkohollösung beschichtet und bei 200°C eingebrannt.

Tabelle 4

T _c [K]	x ₁ [BAM]	x ₂ [ZnS:Cu]	$X_3[Y_2O_2S]$	Ra8	Phosphor Diode	55
					eff. [lm/W]	
2700	0.05	0.31	0.63	85	12.2	
3000	0.09	0.32	0.59	85	12.2	60
4000	0.16	0.38	0.46	89	12.7	
5000	0.23	0.38	0.39	90	12.5	
6300	0.28	0.40	0.32	95	12.5	65

Patentansprüche

- 1. Lichtemittierende Vorrichtung mit einer UV-Diode mit einer Primäremission von 300 nm $\leq \lambda \leq$ 370 nm und mit einer Phosphorschicht mit einer Kombination von einem blau-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 430 nm $\leq \lambda \leq$ 490 nm, einem grün-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 520 nm $\leq \lambda \leq$ 570 nm und einem rot-emittierenden Phosphor mit einer Emissionsbande mit 590 nm $\leq \lambda \leq$ 630 nm.
- 2. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der rot-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem Wellenlängenmaximum mit 605 nm $\leq \lambda \leq$ 620 nm ist.
- 3. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der grün-emittierende Phosphor ein Linienemitter mit einer Emissionsbande mit einem Wellenlängenmaximum mit 520 nm $\leq \lambda \leq$ 570 nm ist.
- 4. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Diode ein GaN-Diode ist.
- 5. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorschicht einen blauemittierenden Phosphor in einer Menge x1 von $0 < x1 \le 30$ Gew.-%, einen grün-emittierenden Phosphor in einer Menge x2 von $20 \le x2 \le 50$ Gew.-% und einen rot-emittierenden Phosphor in einer Menge x3 von $30 \le x3 \le 70$ Gew.-% enthält.
- 6. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorschicht als blauemittierenden Phosphor BaMgAl $_{10}$ O $_{17}$: Eu, als grünemittierenden Phosphor ZnS: Cu, und als rot-emittierenden Phosphor Y_2 O $_2$ S enthält.
- 7. Lichtemittierende Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorschicht als rotemittierenden Phosphor einen Phosphor der Zusammensetzung [Eu(diketonat)_a $X_{b1}X'_{b2}$], wobei X = Pyridin oder ein einzähniges Pyridinderivat und <math>X' = 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und $2a + b_1 + 2b_2 = 8$ ist, enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Nummer: Int. Cl.⁶: Offenlegungstag: **DE 197 56 360 A1 H 01 L 33/00**10. September 1998

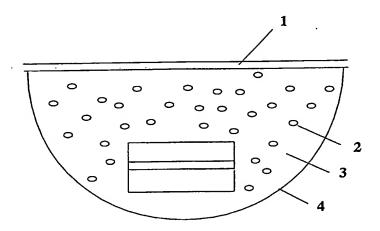


FIG. 1